

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-126167

(43)Date of publication of application : 08.06.1987

(51)Int.Cl.

C07D207/452

(21)Application number : 60-266146

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1985

(72)Inventor : TOUHOU TOMOAKI
KITA YUICHI
SAKAMOTO KENTARO
BABA MASAO

(54) TRANSFER AND STORAGE OF MALEIMIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To safely and readily transfer and store the titled compound which is a raw material for resins, etc., without clogging pipes, valves of tanks, etc. and fear of occurrence of fine powder, by forming a maleimide in the presence of a polymerization inhibitor into an acrylonitrile solution.

CONSTITUTION: A maleimide is handled as a form of an acrylonitrile solution in the presence of a polymerization inhibitor, e.g. methoxybenzoquinone or phenothiazine, etc. The amount of the polymerization inhibitor to be used is 0.0001W0.5wt%, preferably 0.001W0.1wt% based on the acrylonitrile solution of the maleimide. The temperature at which the maleimide is dissolved in the acrylonitrile is preferably \leq the boiling point of the acrylonitrile and the operation is normally carried out at 40W60° C. The concentration of the maleimide in the acrylonitrile solution is preferably about 50wt%. Examples of the storable maleimide include N-methylmaleimide, N-ethylmaleimide, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-126167

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月8日

C 07 D 207/452

7242-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 マレイミド類の移送ならびに貯蔵方法

⑯ 特 願 昭60-266146

⑰ 出 願 昭60(1985)11月28日

⑱ 発 明 者	当 房	友 昭	姫路市網干町余子浜240-7
⑱ 発 明 者	喜 多	裕 一	明石市中崎1の1の1 1222号
⑱ 発 明 者	坂 本	健 太 郎	兵庫県揖保郡御津町黒崎1217-12
⑱ 発 明 者	馬 場	将 夫	姫路市広畑区西夢前台8丁目20
⑲ 出 願 人	日本触媒化学工業株式 会社		大阪市東区高麗橋5丁目1番地
⑳ 代 理 人	山 口	剛 男	

明 細 書

1. 発明の名称

マレイミド類の移送ならびに貯蔵方法

2. 特許請求の範囲

(1) マレイミド類を重合禁止剤の存在下、アクリロニトリル溶液の形態で取扱うことを特徴とするマレイミド類の移送ならびに貯蔵方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はマレイミド類をアクリロニトリルの溶液として移送ないし貯蔵する方法に関するものである。

マレイミド類は樹脂、医薬、農薬などの原料として有用な化合物であるが、本発明は取扱いが容易で安全かつ簡単なマレイミド類の移送ならびに貯蔵方法を提供するものである。

[従来の技術]

従来、常温で固体のマレイミド類は粉体、フレ

ーク、タブレットなどの形状で取扱われているのが一般的である。しかしながら、このような形態のマレイミド類中にはマレイミド類の微粉末が含まれている。

とくにこのような固体状のマレイミド類の移送中、マレイミド類の粉化が進み、マレイミド類の微粉末が多量に発生する。

マレイミド類そのものは人体に対して刺激性があり、特に微粉末を吸入すると鼻腔、咽喉を刺激し、咳、くしゃみが出、また皮膚に付着したまま放置すると炎症をおこすなど好ましくない性質を有している。それゆえ、このような微粉末を含有しているマレイミド類を取扱う場合には、できるかぎり皮膚への接触をさけるよう慎重な注意を払う必要がある。

したがって、マレイミド類の移送に際してできるだけ微粉末を発生しないようにしたり、また移送後のマレイミド類から微粉末を除去するために多大の労力を要している。

さらに、固体物質の移送は、多くの場合、樹脂、

ドラム缶、コンテナなどに固体物質を充てんし移送されるが、これらの場合どうしてもマレイミド類と人体との接触が避けられず、人体にマレイミド類の微粉末が付着することは不可避である。

加えて、人体と接触しないようにするために固体物質の配管による移送は基本的にむづかしく配管移送中に管内を閉塞したりするために、これら固体物質を安定に移送するために、固体の形、大きさ、比重などにきびしい制約が課せられる。

このように、常温で固体のマレイミド類の移送方法には数々の困難な問題があると言わざるをえない。同様のことは、その貯蔵時についてもいえる。

[発明が解決しようとする問題点]

このように現存するマレイミド類の移送ならびに貯蔵方法は多くの問題点を有しており、特に工業的に多量に取扱うに際して種々の不都合を生じている。

そこで、本発明の目的は移送において微粉末の発生の心配がなく、配管、タンクのパルプ、ノズ

用されており、多くの場合アクリロニトリル、スチレンなどのモノマーと共重合させることにより用いられる。

ところが、マレイミド類はスチレンには溶解しにくいばかりでなく、スチレン中で重合禁止剤の存在下で常温においてさえ、容易に重合してしまう。それに対して、アクリロニトリルに対するマレイミド類の高い溶解性、およびアクリロニトリル中でのマレイミド類の重合に対する安定性などを考えると、マレイミド類をアクリロニトリルの溶液として取扱うことによって、人体へ直接接触することもなく、液体として取扱えることから、容易に移送もでき、貯蔵も安全にでき、微粉末の発生もなく、樹脂合成時においてもアクリロニトリルがマレイミド類以外の共重合組成の1種類であることから、重合反応にマレイミドのアクリロニトリル溶液をそのまま用いることができるなど、多くの利点が見られる。

この様に、マレイミド類を移送するにあたり、アクリロニトリル溶液として取扱う方法はまさに

ル等の閉塞を起こさないようなマレイミド類の安全かつ簡単な移送方法ならびに貯蔵方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

かかる目的を達成するために、本発明者等は鋭意検討した結果、マレイミド類はアクリロニトリルへ溶解し易く、かつ、溶解度が高いために、容易に高濃度の溶液を得ることができ、加えて、溶液の過飽和領域が著るしく広く、広い温度範囲にわたって溶液を安定に取扱えること、さらに、予期せざることではあるが、マレイミド類は常温より比較的高い温度でも重合禁止剤の存在下アクリロニトリル中において重合せず安定であることを発見した。その結果、マレイミド類をアクリロニトリル溶液となしこの形態で移送することにより、全く微粉末の発生もなく容易に取扱えることを見出し、本発明を完成するにいたったものである。

マレイミド類はABS樹脂、AAS樹脂、AS樹脂、ACS樹脂などの耐熱向上剤として広く使

理想的な方法であると言わざるをえない。

すなわち、本発明はマレイミド類を重合禁止剤の存在下アクリロニトリルに溶解させ溶液として取扱うことを特徴とするマレイミド類の移送ならびに貯蔵方法である。

本発明の方法により移送ならびに貯蔵できるマレイミド類としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ニトロフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミド、N-ジメチルフェニルマレイミド、N-ジクロルフェニルマレイミド、N-ブロムフェニルマレイミド、N-ジブロムフェニルマレイミド、N-トリクロルフェニルマレイミド、N-トリブロムフェニルマレイミドなどが挙げられる。

が、これらに限定されるものではない。

また、固体状のマレイミド類をアクリロニトリルに溶解させるに際し用いられる重合禁止剤としては例えば、メトキシベンゾキノン、p-メトキシフェノール、フェノチアジン、ヒドロキノン、アルキル化ジフェニルアミン類、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、tert-ブチルヒドロキノン、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、チオジプロピオン酸エステル類、メルカプトベンズイミダゾール、トリフェニルホスファイト、アルキルフェノール類、アルキルビスフェノール類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。その使用量はマレイミド類のアクリロニトリル溶液に対して0.0001~0.5重量%、好ましくは0.001~0.1重量%である。尚、重合禁止剤の種類については、製造する重合体の種類、重合の方法、使用する開始剤などを勘案して選択される。

マレイミド類のアクリロニトリルへ溶解させる

g 加えたところ、N-フェニルマレイミドの結晶はすみやかに溶解し、完全に澄明な黄色のアクリロニトリル溶液がえられた。

なお、この溶液を-5℃まで冷却してもN-フェニルマレイミドの析出は見られず、安定した溶液状態で取扱えるものであった。次に、内温を50℃にして30日間保持した。30日後も液の澄明さは変わらず、この溶液からアクリロニトリルを蒸発せしめたところ、彩やかな黄色の結晶をえた。このもののN-フェニルマレイミド含有量を高速液体クロマトグラフィーで測定したところ、99.5重量%であり、全く重合は見られなかった。

実施例 2

実施例 1 においてp-メトキシフェノール10mgの代わりにp-tert-ブチルカテコール50mgを加えた以外は実施例 1 と同じ操作をし、完全に澄明な黄色のアクリロニトリル溶液をえた。

次に内温を50℃にして30日間保持した。30日後も液の澄明さは全く変わらず、この溶液

温度は、アクリロニトリルの沸点以下であることが好ましく、アクリロニトリルが高い蒸気圧を有するところから通常40~60℃で溶解が行なわれる。

なお、溶解方法については基本的にいずれの方法も採用できるが、マレイミド類にアクリロニトリルを投入してもよいし、アクリロニトリル中にマレイミド類を投入することもできる。マレイミド類のアクリロニトリル溶液の温度は、溶液を取扱う温度によって決められるが、通常マレイミド類の溶液が常温で取扱われることから、50重量%程度の濃度が好んで用いられる。

以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

実施例 1

攪拌機と冷却管を取付けた500 ml のフラスコにアクリロニトリル100g とp-メトキシフェノール10 mg を入れた。水浴温度を調整し、内温を30℃とした。次に攪拌しながら純度99.5重量%のN-フェニルマレイミドの結晶を100

からアクリロニトリルを蒸発せしめたところ、彩やかな黄色の結晶をえた。このもののN-フェニルマレイミド含有量を高速液体クロマトグラフィーで測定したところ、99.5重量%であり、全く重合は見られなかった。

比較例 1

実施例 1 で用いたと同じフラスコにスチレン100g を入れ、内温を30℃に調整した。続いて攪拌しながら純度99.5重量%のN-フェニルマレイミドの結晶と、p-tert-ブチルカテコール50 mg を加えたところ、溶解し完全に澄明な黄色のスチレン溶液がえられた。

次に、このものの内温を40℃にして保持したところ3日後に溶液は著しく白くした。この溶液からスチレンを減圧下で留去したところ粘着性のある黄白色の物質がえられた。このもののN-フェニルマレイミド含有量を高速液体クロマトグラフィーにて測定したところ75.5重量%であり、明らかに重合していることがわかった。

比較例 2

比較例 1 において、*p*-tert-ブチルカテコールの代わりに *p*-メトキシフェノールを用い、保持した温度を 20℃ にした以外は比較例 1 と同様の操作をしたところ、7 日後に溶液は白濁した。

この溶液からスチレンを減圧下で留去したところ粘着性のある黄白色の物質がえられた。このものの *N*-フェニルマレイミド含有量を高速液体クロマトグラフィーにて測定したところ 90 重量% であり、明らかに重合していることがわかった。

実施例 3

実施例 1 において、*N*-フェニルマレイミドの代わりに純度 99.5 重量% の *N*-(*o*-メチルフェニル)マレイミドを用い、*p*-メトキシフェノールの代わりに 2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール 100 mg を用いた以外は同様の操作を行ない、澄明な淡黄色の *N*-(*o*-メチルフェニル)マレイミドの 50 重量% のアクリロニトリル溶液をえた。

この溶液の内温を 50℃ にして 30 日間保持した。30 日後、アクリロニトリルを蒸発せしめた

ところ彩やかな淡黄色の結晶をえた。次にこのものの中の *N*-(*o*-メチルフェニル)マレイミドの含有量を高速液体クロマトグラフィーにて測定したところ 99.5 重量% であり全く重合による変化は見られなかった。

実施例 4

実施例 1 において *N*-フェニルマレイミドの代わりに純度 99.0 重量% の *N*-(*o*-クロルフェニル)マレイミドを用い、*p*-メトキシフェノールの量を 30 mg とした以外は同様の操作を行ない澄明な淡黄色の *N*-(*o*-クロルフェニル)マレイミドの 50 重量% のアクリロニトリル溶液をえた。

この溶液の内温を 50℃ にして 30 日間保持した。30 日後アクリロニトリルを蒸発せしめたところ彩やかな淡黄色の結晶をえた。次にこのものの中の *N*-(*o*-クロルフェニル)マレイミドの含有量を高速液体クロマトグラフィーにて測定したところ 99.0 重量% であり、全く重合による変化は見られなかった。

参考例 1

N-フェニルマレイミドのアクリロニトリルに対する溶解度を測定した。えられた溶解度曲線を第 1 図に示した。

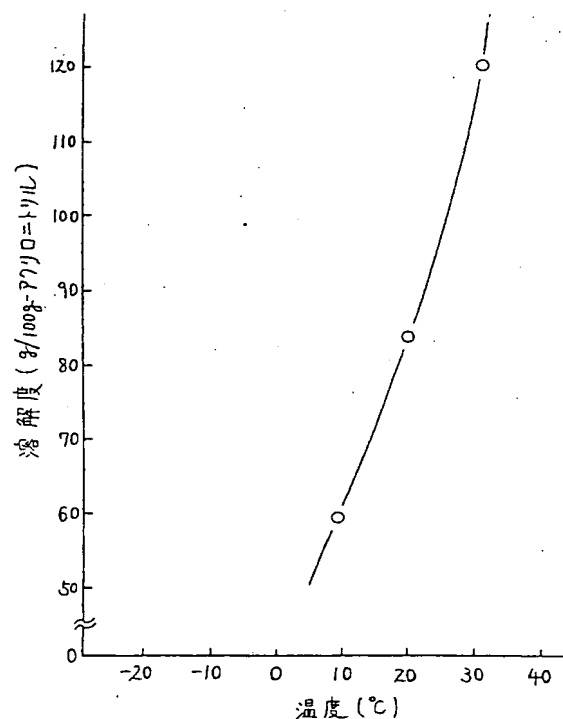
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は参考例 1 でえられた *N*-フェニルマレイミドのアクリロニトリルに対する溶解度曲線である。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 剛 男

第 1 図



昭 63. 1. 11 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 60 年特許願第 266146 号(特開 昭 62-126167 号, 昭和 62 年 6 月 8 日 発行 公開特許公報 62-1262 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (2)

昭和 62 年 9 月 24 日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C07D207/452		7242-4C

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 266146 号

2. 発明の名称

マレイミド類の移送ならびに貯蔵方法

3. 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋 5 丁目 1 番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島 剛

4. 代 理 人

〒-108

東京都港区三田 3 丁目 1 1 番 3 6 号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

電話 03 - 798 - 7071

山 口 剛 男 (印)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

6. 補正の内容

(1) 明細書第 8 頁第 12 行において、

「量%程度の濃度が好んで用いられる。」を、
「量%程度の濃度が好んで用いられる。しかしながら、最終樹脂製品としてマレイミド含有量の高いものを必要とする場合には該溶液を保温してマレイミド類の高濃度溶液として取扱われる。かかる場合には、50~80重量%のマレイミド類濃度が用いられる。」に訂正する。

(2) 明細書第 12 頁最終行において、

「変化は見られなかった。」の次に、
「実施例 5

攪拌機と冷却管を取付けた 500 ㏄ のフラスコにアクリロニトリル 60g と p-メトキシフェノール 0.6 ㏄ を入れた。水浴温度を調整し内温を 50℃ とした。

次に攪拌しながら純度 99.5 重量%の N-

フェニルマレイミドの結晶を 140g 加えたところ、N-フェニルマレイミドの結晶はすみやかに溶解し、完全に澄明な黄色のアクリロニトリル溶液がえられた。

次にこの溶液の内温を 70℃ にして 30 日間保持した。30 日後も液の澄明さは変わらず、この溶液からアクリロニトリルを蒸発せしめたところ彩やかな黄色の結晶をえた。

このものの N-フェニルマレイミドの含有量を高速液体クロマトグラフィーで測定したところ 99.5 重量%であり、全く重合は見られなかった。」を加入する。

